

# 高纯硅溶胶的研究

北京航空材料研究所 王兴业 许树理 于长珍 李亚龙

本文介绍了高纯硅溶胶的制备方法及其特性。

## Investigation of the High-purity Silicasol

Wang Xingye Xu Shuli Yu Changzhen Li Yalong

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

This paper introduces the preparation and the properties of high-purity silicasol.

### 一、前言

1985年前后,我所研制的钠型硅溶胶成功地用于精铸陶瓷壳型、建筑涂料、硅钢涂层、凝固铅酸蓄电池及耐火纤维制品,然而因其钠含量高,除低了介电复合材料的耐烧蚀性和介电稳定性。有关研究、设计单位提出了低钠高纯硅溶胶的研制任务。在查阅了大量资料后,了解到国外已采用了低钠型硅溶胶,钠含量 $<60\text{ppm}$ ,但没有提供其制备工艺。我们在钠型硅溶胶制备的基础上,经过几年的努力,所研制的高纯硅溶胶的钠含量逐年大幅度降低,提纯工艺及相应的测试技术有较大提高,致使介电复合材料综合性能水平也相应提高,在课题研究和使用中基本满足了技术要求,受到有关专家一致好评。“高纯硅溶胶的研制”课题已于1992年5月通过了成果技术鉴定。

### 二、制备方法

据AD768225和ADA023944报道,Ludox HS-40和Ludox AS经连续多次提纯仍未达到钠含量 $<60\text{ppm}$ 的低钠标准。我们曾于1986年用钠型硅溶胶进行了提纯除钠试验,经三次提纯分别制得钠含量200ppm、160ppm和130ppm的低钠硅溶胶。由此看来,用钠型硅溶胶制备高纯硅溶胶是困难的。1987年又用氨型硅溶胶制备了钠含量 $<100\text{ppm}$ 的低钠型硅溶胶,因二氧化硅含量低,钠含量仍然偏高。

在分析有关资料及探索试验的基础上认识到,要制备低钠含量的高纯硅溶胶,必须先制备低钠含量的氨型硅溶胶作为提纯用的前置硅溶胶。为此我们曾先后在工厂研究试制了五批氨型硅溶胶,其原始性能数据见表1。

氨型前置硅溶胶采用离子交换法制备,主要制备工艺如下:

选用M3.1~3.4、浓度39~41Be的硅酸钠为原料,材料工程

将其稀释后的清液依次顺流通过再生、淋洗合格后的001×7型阳离子树脂床和201×7型阴离子树脂床(见图1)。依照离子交换序,分别除去硅酸钠溶液中的金属离子和酸根离子,流出物为透明硅酸溶液,因其不稳定,应用氨水立刻碱化稳定。将微碱性硅溶胶抽入搪玻璃反应釜内,通蒸汽加热至沸腾温度。边蒸发边加入稀溶胶

表1 氨型硅溶胶性能

生产厂名称	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH (20℃)	钠含量 (ppm)	二氧化硅 粒径 (nm)	质量 (kg)
河北省完县太行化工厂 (1988年3月)	1.176	9.0	340	11.24	150
河北省涿州市水泥厂 (1990年5月)	1.172	9.0	154	12.20	300
河北省涿州市水泥厂 (1991年9月)	1.180	9.0	118	12.33	390
北京市九十中学长虹化工厂 (1992年4月)	1.167	9.3	147	—	400
四川省重庆市三院东信公司 (1993年7月)	1.160	9.5	—	—	500

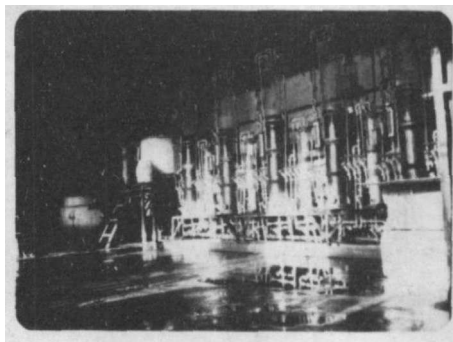


图1

使二氧化硅粒子长大。可在减压或常压条件下浓缩蒸发水份,直至获得规定性能的氢型硅溶胶。冷却至室温,即可装入洁净的塑料桶内密封备用。

氢型前置硅溶胶的提纯仍然采用离子交换法。选用 $\phi 100\text{mm} \times 4.5\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 有机玻璃交换柱,内装有效高度2/3的001×7型树脂组成树脂床。

工艺步骤如下:

1. 稀释、过滤。要制备二氧化硅含量21~25%的高纯硅溶胶,就需要先将氢型前置硅溶胶用去离子水稀释,然后用绸布滤去胶中的悬浮物,放入高位储备槽中备用。

2. 提纯除钠。打开高位储备槽截止阀,使稀释后的氢型前置硅溶胶顺流通过再生,淋洗合格后的阳离子交换树脂床除氨和钠,控制流速0.2~0.3l/min,收集二氧化硅含量21~25%范围内的高纯硅溶胶。

3. 淋洗、松动树脂。打开去离子水截止阀,使其顺流通过提纯后使用过的阳离子交换树脂床。洗去悬浮物及残余硅溶胶,而后将去离子水接入床下部导管,使水由下而上逆流松动树脂。

4. 树脂再生。配制7~8%的盐酸溶液约10l,打开截止阀,使盐酸溶液顺流通过阳离子交换树脂床,控制流速使其在30~40min内全部通过树脂床。

5. 淋洗。打开截止阀,使去离子水顺流通过树脂床,洗去残余盐酸。待液流pH3~4,将去离子水接入床下部导管,使水由下而上逆流松动树脂。

6. 成品包装。将高纯硅溶胶或用氨水碱化稳定的高纯硅溶胶放入洁净的塑料桶中密封保存,注意防冻。

### 三、分析方法

高纯硅溶胶主要测定二氧化硅含量、钠含量、密度、pH及动力粘度等性能。

#### 1. 二氧化硅含量

称取2~3g试样(精确至0.0001g)置于铂金坩埚中,于50~80℃干燥试样,然后将其于1000℃下灼烧30min,稍冷放入干燥器中,室温称重。于恒重后的试样中加入4滴硫酸及约15ml氢氟酸,于电炉上加热至三氧化硫白烟冒尽。再将铂金坩埚置于850℃灼烧30min,取出稍冷置于干燥器中冷却至室温称重。二氧化硅含量按下式计算:

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 100$$

式中:  $G_1$ —灼烧后试样与铂金坩埚总质量, g;

$G_2$ —除硅灼烧后残渣与铂金坩埚总质量, g;

$G$ —试样质量, g

#### 2. 钠含量

首先配制钠标准溶液A: 0.1mg/ml和钠标准溶液B: 20 $\mu\text{g}$ /ml。用减量法称取2~3g试样(精确至0.0001g)共3份,分别置于铂金坩埚中。每份均加入4

滴硫酸和5ml氢氟酸,于低温电炉上加至三氧化硫白烟冒尽,取下加入10ml盐酸,加热溶解残渣。将其溶液移入100ml塑料容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。在原子吸收分光光度计上的钠波长589.0nm处,用空气—乙炔火焰,以水调零。依次测定空白溶液和试料溶液中钠的吸光度,从工作曲线上分别查出它们的相应浓度。工作曲线绘制步骤与方法如下:分别称取0、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0ml标准溶液B,分别置于100ml容量瓶中,各加5ml盐酸,用水稀释至刻度、摇匀。在与试料溶液相同测定条件下,测其吸光度,以浓度为横坐标、以吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。钠含量按下式计算:

$$\text{Na}(\%) = \frac{C \cdot V \times 10^{-6}}{m} \times 100$$

式中:  $C$ —自工作曲线上查取的钠元素浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$V$ —试液的总体积, ml;

$m$ —试样质量, g。

#### 3. 密度

将玻璃密度计浸入试样中读取密度值。

#### 4. pH值

用精密试纸或酸度计测定。

#### 5. 动力粘度

用毛细管粘度计测定

### 四、试验结果

#### 1. 酸性高纯硅溶胶稳定性试验

选用密度1.158g/cm<sup>3</sup>、二氧化硅含量25.07%的高纯硅溶胶,用少许盐酸调制成不同酸度,测定其有效动力粘度变化,结果见表2。

表2 酸性高纯硅溶胶有效动力粘度的变化

存放时间 \ 胶品类 pH	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
动力粘度值 $\times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$						
4个月测定	—	—	—	—	—	2.14
7个月测定	2.60	2.76	2.80	2.88	2.99	3.21
8个月测定	6.19	4.51	3.92	4.13	3.72	3.51
9个月测定	39.13	9.93	7.67	7.24	5.24	5.02
10个月测定	—	19.16	11.21	7.21	6.55	5.80
11个月测定	—	41.88	17.96	15.58	7.73	6.26

由表2可知: pH1.5、2.0、2.5、3.0的高纯硅溶胶存放后动力粘度急剧增加,而pH3.5、4.0的高纯硅溶胶动力粘度则缓慢增加,仍可继续使用。

#### 2. 碱性高纯硅溶胶理化性能测定结果

曾制备了6批氨稳定的碱性高纯硅溶胶,由于浸渍过程中往往出现“过滤”现象,不能满足介电复合材料工艺要求,其理化性能见表3。

(下转第8页)

经交联处理再结晶的 PEEK 呈现出与未处理 PEEK 不同的广角 X 射线衍射图谱示于图 6。其主要表现在随处理时间的增长主要衍射峰强度逐次减小,直至衍射峰消失。按 Hay 等<sup>[9]</sup>提出的方法,可由 X 射线衍射结果计算出样品的结晶度,如表 3 所示。由表可见,处理使 PEEK 的结晶度降低。另外,处理后 PEEK 晶体的 (200)、(113) 衍射峰向低角度移动,  $d_{200}$ ,  $d_{113}$  增大(表 3)。这是可以理解的,因为交联会使高分子链的结晶定向排列受阻,使  $d$  值增大,当交联程度较大时,高分子链不能进行定性排列。

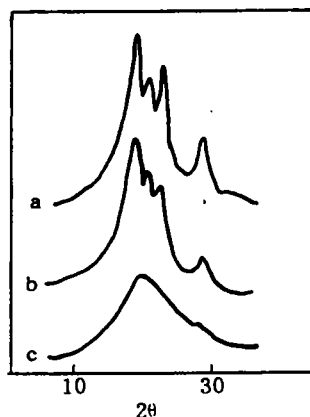


图 6 热处理对 PEEK X 光的影响  
(a) 未处理; 空气中 400℃ 处理;  
(b) 60min; (c) 240min

表 3 热处理对 PEEK 结晶的影响

处理时间 <sup>(a)</sup> (min)	x%	d (hkl)			
		(110)	(113)	(200)	(213)
0 <sup>(b)</sup>	26.5	4.757	4.293	3.914	3.119
35	23.2	4.738	4.309	3.955	3.146
60	19.4	4.784	4.346	4.001	3.153
120	2.9	4.723	4.390	4.022	3.174
240	0	—	—	—	3.172

(a) 空气中 400℃, 处理后于 250℃ 恒温 2h; (b) 未处理无定形

#### 参考文献

1. O. B. Searle et al., Polym. Eng. Sci., 25, 474 (1985)
2. H. X. Nguyen et al., Polym. 27, 1400 (1986)
3. 张志毅, 曾汉民, 宇航材料工艺, (21), 24, (1990)
4. M. Day et al., J. Appl. Sci., 36, 1097 (1988)
5. 倪卓等, 高分子材料科学与工程, (3), 64 (1989)
6. 曾汉民等, 中国科学 (B 辑), (4), 289 (1983)
7. 董庆年, 《红外光谱法》, 化学工业出版社, 1979
8. C. Mancarella et al., Polym., 18, 1240 (1977)
9. J. N. Hay et al., Polym. Comm., 25, 175 (1984)

\*\*\*\*\*

(上接第 20 页)

由表 3 可知: 氨稳定碱性高纯硅溶胶动力粘度值都比较高。

表 3 碱性高纯硅溶胶理化性能

项 目 结 果 批 号	SiO <sub>2</sub> (%)	Na (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH (20℃)	动力粘度 (25℃, ×10 <sup>-3</sup> Pa·s)
88-1	24.13	27	1.151	8.2	14.0
89-1	24.13	42	1.151	8.5	6.6
89-2	23.95	30	1.150	9.0	—
90-5	24.51	<30	1.154	9.5	9.5
90-6	17.95	<30	1.119	8.8	5.8
91-1	22.10	8	1.137	8.3	6.7

#### 3. 酸性高纯硅溶胶理化性能测定结果

曾制备了 10 批酸性高纯硅溶胶, 满足了工艺要求, 消除了“过滤”现象。其理化性能见表 4。由表 4 可知, 酸性高纯硅溶胶初始动力粘度较低。

表 4 酸性高纯硅溶胶理化性能

项 目 结 果 批 号	SiO <sub>2</sub> (%)	Na (ppm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	pH (20℃)	动力粘度 (25℃, ×10 <sup>-3</sup> Pa·s)
88-2	24.65	52	1.155	3.0	3.4
90-1	23.24	<60	1.145	3.0	3.4
91-2	23.95	7	1.150	3.0	2.6
91-3	24.13	4	1.151	3.0	2.0
91-4	24.13	12	1.151	3.5	2.2
92-1	24.65	<10	1.155	3.5	2.0
92-2	25.07	<10	1.158	3.5	2.9
92-3	25.07	<10	1.158	3.5	2.4
93-1	23.95	<10	1.150	3.5	2.5
93-2	25.07	10.6	1.158	4.0	2.3

#### 五、结 论

1. 用钠型硅溶胶提纯制备钠含量<60ppm 的高纯硅溶胶是困难的。
2. 首先制备低钠氨型前置硅溶胶, 经过一次提纯就可以制得钠含量<60ppm 的高纯硅溶胶。
3. 氨稳定的碱性高纯硅溶胶初始动力粘度比酸性高纯硅溶胶高得多。
4. 酸性高纯硅溶胶在 pH3.5~4 酸度范围内存放时动力粘度变化不大, 符合使用要求, 是比较稳定的。
5. 按照本提纯方法能制备二氧化硅含量小于 26% 任何浓度的碱性或酸性高纯硅溶胶。
6. 高纯硅溶胶中二氧化硅含量和钠含量测定方法, 能保证技术要求中成分准确度的要求, 具备质量保证能力和小批量供货能力。